

**Japanese Patent Office (JP)**

**UNEXAMINED PATENT PUBLICATION(A)**

(11) Unexamined Patent Publication No.: 08-011430

(43) Date of Publication: January 16, 1996

(51) Int. Cl.: B41M 5/26

Examination not requested

Number of Claims: 1 OL (total 11 pages)

(21) Patent Application  
No.: 1994-146713

(71) Applicant: 000122298

New Oji Paper Co., Ltd.

4-7-5, Ginza, Chuo-ku, Tokyo,  
Japan

(22) Filing Date:  
June 28, 1994

(72) Inventor: Syuji SAITO

c/o Tokyo Shohin Kenkyusho of New  
Oji Paper Co., Ltd., 1-10-6,  
Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan

(72) Inventor: Masahiro KAMIYA

c/o Tokyo Shohin Kenkyusho of New  
Oji Paper Co., Ltd., 1-10-6,  
Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan

(54) [Title of the invention]

HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET

(57) [Abstract]

[Object] To provide a heat-sensitive recording sheet which is excellent in image quality, glossiness and image clarity as well as in recording characteristics.

[Constitution] A heat-sensitive recording sheet comprising a substrate, a heat-sensitive coloring layer provided on at least one side of the substrate, an intermediate layer optionally provided on the heat-sensitive coloring layer, and a gloss layer formed on the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer, the gloss layer being composed of an outer coating layer containing a white pigment and an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam and an inner coating layer containing as a main component an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam, the outer coating layer being formed by being released from a shaping surface with high smoothness, characterized in that the Young's modulus of the coating film of the inner coating layer is 50 kg/mm<sup>2</sup> or higher at a temperature of 20°C.

[Effects] The heat-sensitive recording sheet of the present invention is excellent in image quality, glossiness and image clarity as well as in recording characteristics.

[Claims]

[Claim 1] A heat-sensitive recording sheet comprising a substrate, a heat-sensitive coloring layer provided on at least one side of the substrate, an intermediate layer optionally provided on the heat-sensitive coloring layer, and a gloss layer formed on the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer, the gloss layer being composed of an outer coating layer containing a white pigment and an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam and an inner coating layer containing as a main component an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam, the outer coating layer being formed by being released from a shaping surface with high smoothness, characterized in that the Young's modulus of the coating film of the inner coating layer is 50 kg/mm<sup>2</sup> or higher at a temperature of 20°C.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

20 [Field of Industrial Application]

The present invention relates to a heat-sensitive recording sheet, more specifically to a heat-sensitive recording sheet which provides recorded images that are excellent in image quality, glossiness and image clarity, as well as excellent recording characteristics.

[0002]

[Prior Art]

Heat-sensitive recording sheets generally comprise a support made of paper, synthetic paper, plastic film or the like, and a heat-sensitive coloring layer formed on one side of the support and containing as main constituents a colorless or pale-colored coloring substance such as electron-donating leuco dye, an organic acidic developer such as an electron-accepting phenol compound, and a binder. The color-forming dye is reacted with the developer upon application of thermal energy to thereby form a colored recorded image. Such recording sheets have advantages in that recording devices used therefor are compact, inexpensive and easy to maintain, and thus are in extensive use not only as recording media for facsimile machines, ticket-vending machines, scientific measuring instruments and so on, but also as output media in printers or plotters for POS labels, CAD, CRT medical images or the like.

[0003]

Among them, for use in image printers in CRT medical measuring instruments which require uniformity and high resolution in recorded images and for use in CAD plotters which require dimensional stability and fine-line recording, synthetic paper of multi-layer structure and

biaxially oriented thermoplastic resin films optionally containing an inorganic pigment are used. For high value-added heat-sensitive recording sheets, such as video printer paper, not only high image quality, but also  
5 enhanced glossiness and image clarity are demanded.  
However, in order to achieve enhanced glossiness and image clarity as well as excellent quality in recorded images, such as high uniformity and resolution, it is necessary to improve the texture and cushioning characteristics of the  
10 substrate and additionally to impart high smoothness to the outermost layer of the heat-sensitive recording sheet.

[0004]

One known method disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication No. 1987-279980 is to use a  
15 coating composition that is curable with an ultra-violet beam or an electron beam in order to impart high smoothness to the outermost layer of a heat-sensitive recording sheet. While this method gave high glossiness, it generated rippling on the surface due to shrinking  
20 during curing, thus interfering with image clarity, and resulting in unsatisfactory quality. The present inventors conducted extensive research to overcome the above-noted problem and formerly filed Japanese Patent Application No. 1993-202039 based on the finding that a  
25 gloss layer which is absolutely free of rippling due to

shrinking during curing can be produced either by applying onto a substrate heat-sensitive coloring layer, or onto an intermediate layer when such an intermediate layer is provided on the heat-sensitive coloring layer, a coating

- 5 composition comprising as the main component an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam, bringing the resulting coating into close contact with a shaping surface having high smoothness, curing the coating with an electron beam, and
- 10 then releasing the resulting layer from the shaping surface to thereby transfer the high smoothness of the shaping surface to the gloss layer cured by the electron beam; or by applying the coating composition onto the shaping surface, laminating the resulting coating with a
- 15 substrate heat-sensitive coloring layer, or with an intermediate layer when such an intermediate layer is provided on the heat-sensitive coloring layer, curing the coating with an electron beam, and then releasing the resulting layer from the shaping surface to thereby
- 20 transfer the high smoothness of the shaping surface to the gloss layer cured by the electron beam. The above processes enabled the production of a heat-sensitive recording sheet with excellent glossiness and image clarity.

However, technical problems were pointed out regarding the above method, that is, the high smoothness imparted to the outermost layer of the heat-sensitive recording sheet increases the contact area between a thermal recording head and the outermost layer, so that the thermal recording head leaves its running trace on the outermost layer or grinds the outermost layer, producing grinding debris which will adhere to the thermal recording head, thereby greatly obstructing proper recording and, additionally, the increased likelihood of the head becoming adhered to the outermost layer under high humidity conditions leads to improper advance of the recording sheet. Hence, the quality of the obtained heat-sensitive recording sheet was not of a satisfactory level.

15 [0006]

The present inventors formerly filed, as a solution to the foregoing problem, Japanese Patent Application No. 1993-291552 based on the finding of a method wherein a gloss layer is composed of an outer coating layer comprising a specific amount of a white pigment and an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam and an inner coating layer mainly comprising an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam, and wherein 20 the outer coating layer is formed by being released from a

shaping surface having high smoothness. While this method realized enhanced hardness and toughness of the cured coating film by containing in the outer coating layer a specific amount of the white pigment and unsaturated 5 organic compound curable by irradiation with an electron beam as described above, the method was still unsatisfactory in terms of avoiding recording problems and improper advance of the recording sheet, thus remained to be improved.

10 [0007]

[Problems to Be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to solve the aforementioned problems associated with the prior art heat-sensitive recording sheets and provide a heat- 15 sensitive recording sheet which is excellent in glossiness and image clarity as well as in image quality and recording characteristics.

[0008]

[Means for Solving the Problems]

20 The present inventors conducted intensive research to achieve the above object and found that a heat-sensitive recording sheet which is excellent in image quality, glossiness and image clarity, as well as in recording characteristics, can be obtained when the 25 coating film property, especially the Young's modulus, of

an inner coating layer comprising mainly an electron beam-curable unsaturated organic compound is above a certain range. The present invention was developed based on this finding.

5 [0009]

The present invention provides a heat-sensitive recording sheet comprising a substrate, a heat-sensitive coloring layer provided on at least one side of the substrate, an intermediate layer optionally provided on 10 the heat-sensitive coloring layer, and a gloss layer formed on the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer, the gloss layer being composed of an outer coating layer containing a white pigment and an unsaturated organic compound curable by irradiation with 15 an electron beam and an inner coating layer containing as a main component an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam, the outer coating layer being formed by being released from a shaping surface with high smoothness, characterized in that the 20 Young's modulus of the coating film of the inner coating layer is 50 kg/mm<sup>2</sup> or higher at a temperature of 20°C.

[0010]

Examples of the substrate to be used in the present invention include synthetic paper prepared by 25 heating and kneading a polyolefin resin and a white

inorganic pigment, extruding the melt from a die,  
stretching the extrudate in the longitudinal direction,  
laminating one or two layers of a film formed from a  
polyolefin resin and a white inorganic pigment on both  
5 sides of the longitudinally stretched film, and stretching  
the obtained laminated film in the transverse direction to  
make the film translucent or opaque. Further examples  
include a film formed by heating and kneading polyethylene,  
polypropylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer resin,  
10 polyvinyl chloride, polystyrene, polyester or like  
thermoplastic resin either singly or in combination,  
extruding the melt from a die and biaxially stretching the  
extrudate; an opaque film formed from a mixture of the  
above-exemplified resin and a white inorganic pigment by  
15 biaxial stretching; and a paper made of pulp fibers such  
as wood-free paper, mechanical paper, roll paper, recycled  
paper, coated paper and the like. A support made of pulp  
fibers, when used, is preferably provided thereon with a  
coating layer before being provided with a heat-sensitive  
20 layer in order to improve the uniformity of the images.

[0011]

The heat-sensitive coloring layer according to  
the present invention can be formed by applying a heat-  
sensitive coloring layer coating composition which mainly  
25 comprises a colorless or pale-colored electron-donating

leuco dye, an organic acidic substance that causes the leuco dye to develop a color by application of heat, and a binder, and which optionally comprises a cross-linking agent, a pigment, or a thermoplastic substance. It is 5 generally preferred, from the viewpoint of coloring sensitivity and color density, that the coating amount of the heat-sensitive coloring layer be 3 to 15 g/m<sup>2</sup>. The coating may be performed using a technique generally employed by those skilled in the art, such as air knife 10 coating, Meyer bar coating, blade coating, reverse roll coating or slit die coating. The surface of the heat-sensitive coloring layer may be subjected to a smoothing treatment, for example, with a super calender, gloss calender, machine calender or the like, in order to 15 improve the coatability and thereby enhance the recording density and sensitivity.

[0012]

As the color-forming dye, a colorless or pale-colored electron-donating leuco dye that reacts with the 20 developer upon heating to develop a color is used. The color-forming dye usable in the present invention includes, for example, at least one member selected from the group consisting of 2,2 bis{4-[6'-(N-cyclohexyl-N-methylamino)- 25 3'-methylspiro(phthalide-3,9'-xanthene)-2'-ylamide]phenyl}propane, 3-diethylamino-6 methyl-7-

anilinofluoran, 3-piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-dimethylamino-7-chloroanilinofluoran, 3-[N-ethyl-N-(p-methylphenyl)amino]-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-5 diethylamino-7-(metatrifluoromethyl)anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofurfuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isopentyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N,N dibutyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran and like fluoran-based dyes.

10 [0013]

The developer used in the present invention comprises an electron-accepting organic acidic substance that reacts with the color-forming dye upon heating to thereby develop a color. The developer is liquefied or 15 evaporated at room temperature or higher, preferably 70°C or higher, so that it can react with the color-forming dye, thereby causing the dye to develop a color. The developer is generally used in an amount of 1 to 5 weight parts, preferably 1.5 to 3 weight parts, per weight part of the 20 color-forming dye in order to maximize the color density.

[0014]

The developer includes, for example, at least one member selected from the group consisting of 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol A), 4,4'-25 isopropylidenebis(2-chlorophenol), 4,4'-

isopropylidenebis(2-methylphenol), 4,4'-  
isopropylidenebis(2,6-t-butylphenol), 4,4'-sec-  
butylidenediphenol, 4,4'-cyclohexylenediphenol, 4-t-  
butylphenol, 4-phenylphenol, 4-hydroxydiphenoxide, 4,4'-  
5 dihydroxydiphenylsulfone, 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone,  
3,3'-dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-diamino-4,4'-  
dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-diallyl-4,4'-  
dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-dichloro-4,4'-  
dihydroxydiphenylsulfone, 4-hydroxydiphenylsulfone, 4-  
10 hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone, 4-hydroxy-4'-  
benzyloxydiphenylsulfone, 2,4-dihydroxydiphenylsulfone,  
2,4-dihydroxy-4'-methyldiphenylsulfone and 3,4-  
dihydroxyphenyl-p-tolylsulfone.

[0015]

15 According to the present invention, the heat-  
sensitive coloring layer may contain either a water-  
soluble resin or a water-dispersible resin as the binder.  
Examples are water-soluble resins such as polyvinyl  
alcohol, starch, modified starch, gum arabic, gelatin,  
20 casein, chitosan, methyl cellulose, hydroxy methycellulose,  
hydroxy ethylcellulose, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic  
acid salt, polyacrylamide, polyester resins, styrene-  
acrylate copolymer resins, styrene-maleic anhydride  
copolymer resins, methylvinylether-maleic anhydride  
25 copolymer resins and isopropylene-maleic anhydride

copolymer resins, and water-dispersible resins such as vinyl acetate emulsion, acrylate copolymer emulsion, methacrylate copolymer emulsion, polyurethane emulsion, polyvinyl chloride emulsion, SBR latex, MBR latex and like emulsions having a good film-forming ability, i.e., a minimum film-forming temperature of 20°C or lower. These resins can be used singly or in combination.

[0016]

It is, however, important to assure that the mixture, which is obtained by mixing the binder with a dispersion of each of the color-forming dye and the developer, does not develop a color, coagulate or exhibit high viscosity, and that the formed heat-sensitive recording layer film is tough and free from desensitization. Preferably, the binder is contained in the heat-sensitive coloring layer in an amount of 8 to 20% based on the solids of the heat-sensitive coloring layer. An amount of less than 8% decreases the strength of the coating film, while an amount of more than 20% deteriorates the sensitivity.

[0017]

The heat-sensitive coloring layer may also contain a cross-linking agent for curing resins for the purpose of increasing its water resistance. Examples of the cross-linking agent include glyoxal, dialdehyde starch

and like dialdehyde compounds, polyethyleneimine and like polyamine compounds, epoxy compounds, polyamide resins, melamine resins, glyceringlycidylether and like diglycidyl compounds, dimethylolurea compounds, aziridine compounds, 5 block isocyanate compounds, ammonium persulfate, ferric chloride, magnesium chloride, sodium tetraborate, potassium tetraborate and like inorganic compounds, boric acid, boric acid triesters, boron-based polymers, etc. The cross-linking agent may be used in an amount of 1 to 10 10% based on the solids of the heat-sensitive coloring layer.

[0018]

The heat-sensitive coloring layer may further contain, in order to increase its whiteness and improve 15 the uniformity of the images, a finely powdered pigment which has high whiteness and an average particle size of 5  $\mu\text{m}$  or smaller. Examples of such pigments include inorganic pigments such as calcium carbonate, magnesium carbonate, kaolin, clay, talc, calcined clay, silica, 20 diatomaceous earth, synthetic aluminum silicate, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, barium sulfate and surface-treated calcium carbonate and silica; and organic pigments such as urea-formalin resins, styrene-methacrylic acid copolymer resins and polystyrene resins. 25 Preferably, the pigment is contained in an amount of 40%

or less based on the solids of the heat-sensitive coloring layer so as to prevent a reduction in color density.

[0019]

Examples of usable thermoplastic substances

5 include stearic acid amide, stearic acid bisamide, oleamide, palmitic acid amide, cocamide, behenamide and like fatty acid amides, zinc stearate, calcium stearate, polyethylene wax, carnauba wax, paraffin wax, ester wax and like waxes (or lubricants), dimethyl terephthalate, dibutyl terephthalate, dibenzyl terephthalate, dibutyl isophthalate, phenyl 1-hydroxynaphthoate, 1,2-di(3-methylphenoxy)ethane, 1,2 diphenoxyethane, 1-phenoxy-2-(4-methylphenoxy)ethane, diphenyl carbonate, p-benzylbiphenyl, 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-butyldenebis(6-t-butyl-3-methylphenol), 1,1,3 tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butane, 2,2'-methylenebis(4-ethyl-6-t-butylphenol), 2,4-di-t-butyl-3-methylphenol, 4,4'-thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol) and like hindered phenols, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole, 2-hydroxy-4-benzyloxybenzophenone and like sensitizers, antioxidants and UV absorbers.

[0020]

Generally, it is preferred that the  
25 thermoplastic substance be contained in the heat-sensitive

coloring layer in an amount of 4 weight parts or less per weight part of the developer. For the purpose of improving the wetting property of the heat-sensitive coloring layer coating composition and preventing fish eyes in the coating, it is possible to further add a wetting property improver such as acetylene glycol or dialkyl sulfosuccinate, a dispersing agent for pigment, a defoaming agent, a fluorescent dye, a coloring pigment and the like.

10 [0021]

In the heat-sensitive recording sheet of the present invention, it is effective to provide an intermediate layer between the heat-sensitive coloring layer and the gloss layer from the standpoint of ensuring adhesion between the heat-sensitive coloring layer and the gloss layer, preventing the fogging which is apt to occur during the application or curing of the gloss layer, etc. The intermediate layer can be formed by applying, onto the heat-sensitive coloring layer, a coating composition comprising as main constituents a water-soluble and/or a water-dispersible resin, a pigment, a lubricant and a cross-linking agent such that the coating amount after drying is 1.0 to 5.0 g/m<sup>2</sup>. A coating amount of less than 1.0 g/m<sup>2</sup> results in a coating film unevenly formed and having pinholes and defects, thus leading to degraded

image quality and surface characteristics. On the other hand, a coating amount exceeding 5.0 g/m<sup>2</sup> results in decreased sensitivity and therefore lowered recording density. The coating may be performed by the same method 5 as that employed for the formation of the heat-sensitive coloring layer.

[0022]

In order to facilitate the formation of the gloss layer and to thereby improve the recording density, 10 sensitivity and glossiness, the surface of the intermediate layer may be subjected to a smoothing treatment with a super calender, gloss calender, machine calender or the like. The amount of the resin to be contained in the intermediate layer is preferably 20 to 15 80% based on the solids of the intermediate layer. The amount of the pigment to be contained in the intermediate layer is 20 to 80% based on the solids of the intermediate layer. If the resin is contained in an amount of more than 80%, sticking may be caused during recording. If the 20 resin is contained in an amount of less than 20%, the barrier property of the coating film is degraded, thereby causing fogging and, additionally, the ability to prevent penetration of the inner coating layer coating composition is decreased, ultimately failing to strengthen the 25 adhesion between the heat-sensitive coloring layer and the

gloss layer.

[0023]

The inner coating layer, which forms a part of the gloss layer of the invention, can be formed by

5 applying a coating composition which comprises as a main component an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam and which preferably forms a coating film that provides a Young's modulus of 50 kg/mm<sup>2</sup> or higher at a temperature of 20°C in such a manner

10 that the coating amount after drying is 1.0 to 10.0 g/m<sup>2</sup>. It is not clear why the problem of improper advance of the recording sheet is alleviated when the Young's modulus is 50 kg/mm<sup>2</sup> or higher, but it is presumably attributable to the reduction in the gloss layer deformation that is

15 caused by the thermal recording head. If the coating amount is more than 10.0 g/m<sup>2</sup>, the sensitivity is deteriorated and, even with the help of an increased coating amount of the heat-sensitive coloring layer, the recording density is decreased. If the coating amount is

20 less than 1.0 g/m<sup>2</sup>, the outer coating layer containing a large amount of white pigment cannot be satisfactorily released from the shaping surface and, further, the adhesion of the inner coating layer to the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer is not sufficient.

25 [0024]

Examples of the electron beam-curable unsaturated organic compound to be used in the inner coating layer forming a part of the gloss layer of the invention are not limited as long as they are resins that

5 enable the obtained coating film to have a Young's modulus of 50 kg/mm<sup>2</sup> or higher at a temperature of 20°C, and include N-vinylpyrrolidone, acrylonitrile or derivatives thereof, styrene or derivatives thereof, acrylamide and like amide group-containing monomers; benzyl acrylate, 2-

10 ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, phenoxyethyl acrylate, nonylphenoxyethyl acrylate, acrylates of ε-caprolactone adducts, butoxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate,

15 cyclohexyl (meth)acrylate, N,N-dimethylamino (meth)acrylate, N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, 3-phenoxypropyl acrylate, 2-methoxyethyl (meth)acrylate, polyoxyethylene-epichlorohydrin-modified bisphenol A diacrylate, dicyclohexyl acrylate, epichlorohydrin-

20 modified polyethylene glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, hydroxypivalate neopentyl glycol diacrylate, nonylphenoxyethylene glycol acrylate, ethylene oxide-modified phenoxidized phosphoric acid acrylate, polybutadiene acrylate, caprolactone-modified

25 tetrahydrofurfuryl acrylate, tris(acryloxyethyl)

isocyanate, trimethylolpropane triacrylate,  
pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate,  
dipentaerythritol hexaacrylate, polyethylene glycol  
diacrylate, 1,4-butadienedioldiacrylate, neopentyl glycol  
5 diacrylate, and neopentylglycol-modified  
trimethylolpropane diacrylate. These compounds can be  
used either singly or in a combination of two or more  
species.

[0025]

10 It is particularly preferred to use resins which  
have at least three functional groups and which can  
provide high crosslinkability, such as caprolactone-  
modified dipentaerythritol hexa(penta)acrylate, ethylene  
oxide-modified trimethylolpropane triacrylate and  
15 dipentaerythritol hexa(penta)acrylate, in a proportion of  
20% or larger. A proportion of smaller than 20% results  
in a Young's modulus of less than 50 kg/mm<sup>2</sup>, thus failing  
to prevent problems such as improper advance of the  
recording sheet.

20 [0026]

The inner coating layer, which forms a part of  
the gloss layer of the invention, may contain a finely  
powdered pigment which has high whiteness and an average  
particle size of 5 µm or smaller in order to increase its  
25 hardness and whiteness and to decrease recording problems

and improper advance of the recording sheet. Examples of such pigments include inorganic pigments such as calcium carbonate, magnesium carbonate, kaolin, clay, talc, calcined clay, silica, diatomaceous earth, synthetic aluminum silicate, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, barium sulfate and surface-treated calcium carbonate and silica; and organic pigments such as urea-formalin resins, styrene-methacrylic acid copolymer resins and polystyrene resins.

10 [0027]

The above white pigment can be dispersed in the electron beam-curable unsaturated organic compound with the use of a three roll mill, two roll mill, Cowles Dissolver, homomixer, sand grinder, paint conditioner, ultrasonic dispersing machine or the like. The inner coating layer coating composition can be applied using a technique generally employed by those skilled in the art, such as offset gravure coating, air knife coating, Meyer bar coating, blade coating, reverse roll coating or slit die coating. The outer coating layer, which forms a part of the gloss layer of the invention, may be formed by applying a coating composition which comprises as main constituents a white pigment (A) and an electron beam-curable unsaturated organic compound (B) in such proportions that the weight ratio (A/B) is 40/60 to 95/5,

in such a manner that the coating amount after drying is 1.0 to 10.0 g/m<sup>2</sup>. If the coating amount is more than 10.0 g/m<sup>2</sup>, the sensitivity is deteriorated and, even with the help of an increased coating amount of the heat-sensitive 5 coloring layer, the recording density is decreased. If the coating amount is less than 1.0 g/m<sup>2</sup>, the releasability from the shaping surface after curing is degraded and, further, high image clarity and glossiness are not likely to be achieved.

10 [0028]

It is preferred that the white pigment be contained in an amount as large as possible from the standpoint of enhancing the hardness of the cured coating film. More preferably, the proportion of the white 15 pigment is selected such that the weight ratio A/B is 95/5 or less for achieving high releasability from the shaping surface and providing excellent surface characteristics in the cured coating film, or such that the weight ratio A/B is 40/60 or more for bringing about the desired hardness.

20 [0029]

The white pigment to be used in the coating composition for the outer coating layer forming a part of the gloss layer of the invention can be suitably selected from the variety of those used for the inner coating layer 25 coating composition. As the electron beam-curable

unsaturated organic compound to be contained in the outer coating layer forming a part of the gloss layer of the invention, acrylate or methacrylate monomers or oligomers having at least one ethylenically unsaturated bond may be  
5 used either singly or in a combination of two or more species. It is preferred that the main component be selected from the oligomers so as to provide the desired toughness.

[0030]

10 Examples of acrylate or methacrylate oligomers having at least one ethylenically unsaturated bond include, for example, urethane acrylate oligomers, polyester acrylate oligomers and butadiene-modified acrylate oligomers. These oligomers can be used singly or in a  
15 combination of two or more species. When the coating composition, which is obtained by dispersing a white pigment in the ethylenically-unsaturated-bond-containing monomer or oligomer described above, has high viscosity, it is effective that the coating composition be either  
20 diluted with an organic solvent, then applied and dried, or that it be emulsified for increased operability or diluted with water (if it is water-soluble), then applied and dried, and finally cured with an electron beam.

[0031]

25 The electron beam-curable composition according

to the invention may incorporate a polymer that is soluble therein. However, the use of the polymer in an excessively large amount impairs the curability of the coating film and is not preferable from the standpoint of  
5 resistance to scratches, resistance to organic solvents, etc. If necessary, a non-reactive lubricant having no ethylenically unsaturated bond may also be used, insofar as it does not impair the desired curability as in the case of other non-reactive substances.

10 [0032]

Examples of the non-reactive lubricants to be used in the coating composition for the outer coating layer that forms a part of the gloss layer include zinc stearate, calcium stearate, polyethylene wax, carnauba wax,  
15 paraffin wax, ester wax and like waxes, lauryl phosphate, oleyl phosphate, stearyl phosphate and like alkyl phosphates and alkali metal salts or amine salts, lauryl sulfonate, oleyl sulfonate, stearyl sulfonate and like alkyl sulfonates and alkali metal salts or amine salts,  
20 glyceryl monomyristate, glyceryl monostearate, glyceryl monooleate, glyceryl distearate, glyceryl dioleate and like glycerine fatty acid esters, diglyceryl monolaurate, diglyceryl dilaurate, tetraglyceryl monolaurate, hexaglyceryl monolaurate, decaglyceryl monolaurate and  
25 like polyglycerine fatty acid esters, dimethylpolysiloxane,

and their modified products. Selection should be made from those which do not cause desensitization, decoloring or fogging.

[0033]

5           The outer coating layer and the inner coating layer are brought into close contact with each other to thereby form an electron beam-curable gloss layer of the invention, and then cured and unified by irradiation with an electron beam in accordance with either of the  
10 following two methods. One method comprises bringing the outer coating layer provided on the highly smooth shaping surface into close contact with the inner coating layer provided on the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer, and irradiating the resulting laminate  
15 with an electron beam from the opposite side of the heat-sensitive recording sheet or from the shaping surface side. The other method comprises directly applying the inner coating layer coating composition onto the outer coating layer provided on the highly smooth shaping surface,  
20 bringing the obtained layer into close contact with the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer, and irradiating the resulting laminate with an electron beam from the opposite side of the heat-sensitive recording sheet or from the shaping surface side. The  
25 latter method may be performed in a similar way to that of

the former method if the inner coating layer coating composition is high in viscosity and therefore less likely to penetrate into the outer coating layer coating composition.

5 [0034]

The surface of the gloss layer formed as described above exhibits high smoothness, excellent glossiness and image clarity. Specifically, it is preferred that the glossiness be 80% or higher when measured at an angle of 75 degrees in accordance with JIS-Z-8714, and that the image clarity be 80% or higher, preferably 90%, when converted from the value of distinctness of image measured at an optical comb width of 2 mm in accordance with JIS-K-7105.

15 [0035]

[EXAMPLES]

The present invention will be described below in further detail with reference to the following examples to which, however, the invention is not limited. The parts and percentages used in the examples are all by weight unless otherwise specified.

Example 1

A heat-sensitive coloring layer coating composition obtained as described later was applied to one 25 surface of commercially available synthetic paper (trade

name "YUPO FPG-80", product of YUPO Corporation) in an amount of 5.5 g/m<sup>2</sup> on a dry weight basis by a bar coating method, and thereon was applied an intermediate layer coating composition in an amount of 1.5 g/m<sup>2</sup> on a dry weight basis. To the resultant intermediate layer, an inner coating layer coating composition for gloss layer was applied in an amount of 3.0 g/m<sup>2</sup>, thereby forming an inner coating layer. Aside from the above, an outer coating layer coating composition was applied to a 75-μm-wide PET film (trade name "Lumirror T", product of TORAY Industries, Inc.) in an amount of 3.0 g/m<sup>2</sup> on a dry weight basis, thereby forming an outer coating layer.

Subsequently, the outer coating layer was brought into close contact with the inner coating layer to form a gloss layer composed of the outer coating layer and the inner coating layer, which was then cured by irradiation with an electron beam from the PET film side at an absorbed dose of 3.0 Mrads and an accelerating voltage of 175 kV with an electron-curtain type electron beam accelerator (product of Energy Sciences, Inc.), thereby completely unifying the outer coating layer with the inner coating layer.

Thereafter, the PET film was separated from the gloss layer, whereby a heat sensitive recording sheet was obtained.

- Preparation of heat-sensitive coloring layer coating composition

Dispersion A (heat-sensitive color-forming dye dispersion)

	3-(N,N-dibutyl)amino-6-methyl-7-	
5	anilinofluoran	20 parts
	10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	20 parts
	Water	10 parts

Dispersion B (developer dispersion)

	4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	50 parts
10	10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	50 parts
	Water	25 parts

Each of Dispersions A and B were separately dispersed and pulverized to an average particle size of  $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$  with an Ultra Visco Mill. Thereafter, 30 parts of Dispersion A, 90 parts of Dispersion B, 52 parts of a 60% slurry of calcium carbonate, 40 parts of a 10% aqueous solution of polyvinyl alcohol, 28 parts of a SBR latex (trade name "L-1537", solid conc. 50%, product of Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 parts of stearic acid amide (trade name "Cerozol A-877", solid conc. 26.5%, product of Chukyo Yushi Co., Ltd.) and 82 parts of water were mixed to thereby obtain a heat-sensitive coloring layer coating composition.

[0037]

- 25 • Intermediate layer coating composition (solid conc. 15%)

An intermediate layer coating composition was prepared by mixing the following:

	60% dispersion of kaolininitic clay (with an average particle size of 0.6 µm)	42 parts
5	Aqueous solution of carboxylic acid-modified polyvinyl alcohol (solid conc. 10%) (trade name "Gohsenal T-330", product of The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)	200 parts
10	Acrylic emulsion (trade name "SC-2250", solid conc. 40%, product of Nippon Shokubai Co., Ltd.)	100 parts
15	Solution of dimethylolurea (trade name "J-001", solid conc. 30%, product of Showa Denko K.K.)	33 parts
20	40% dispersion of zinc stearate (with an average particle size of 0.9 µm) (trade name "Hymicron F-930", product of Chukyo Yushi Co., Ltd.)	13 parts
	Water	279 parts

[0038]

- Outer coating layer coating composition for gloss layer  
An outer coating layer coating composition for gloss layer was prepared by mixing the following:

25      Ground calcium carbonate

(trade name "NS-1000", product of  
Nitto Funka Kogyo K.K.) 70 parts

Urethane acrylate emulsion

(trade name "EM90", solid conc. 40%, product  
of Arakawa Chemical Industries, Ltd.) 25 parts

5 Polysiloxane

(trade name "SM7025",  
solid conc. 33%, product of  
Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) 5 parts

10 Water 40 parts

[0039]

- Inner coating layer coating composition for gloss layer  
An inner coating layer coating composition for  
gloss layer was prepared by mixing the following:

15 Caprolactone-modified dipentaerythritol  
hexa(penta)acrylate

(trade name "KAYARAD DPCA-60",  
product of Nippon Kayaku Co., Ltd.) 70 parts

Epichlorohydrin-modified propylene  
20 glycol diacrylate

(trade name "Denacol DA-911,  
product of Nagase ChemteX Corporation) 30 parts

In addition, before forming a gloss layer, a  
back layer coating composition was applied to the opposite  
25 side of the substrate in an amount of 1.5 g/m<sup>2</sup> on a dry

weight basis by a bar coating method, after which the obtained coating was subjected to a smoothing treatment with a super calender.

[0040]

5 • Back layer coating composition

A back layer coating composition was prepared by mixing the following:

	Sodium polystyrene sulfonate (solid conc. 33%)	
	(trade name "CHEMISTAT SA-9",	
10	product of Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 30 parts	
	SBR latex (solid conc. 50%)	
	(trade name "0528",	
	product of JSR Corporation) 70 parts	
	10% aqueous solution of oxidized starch	
15	(trade name "ACE A",	
	product of Oji Cornstarch Co., Ltd.) 150 parts	
	60% slurry of kaolinitic clay 67 parts	
	Water 83 parts	

[0041]

20 Aside from the above, a specimen for tension test was obtained by preparing a cured coating film of the above inner coating layer coating composition for gloss layer as follows. The above coating composition was applied to one surface of a 75-μm-wide PET film using a wire bar such that the coating amount after curing was 20

g/m<sup>2</sup>. After which, the obtained coating layer was laminated with a chromium-plated metal plate shaping surface, and then cured by irradiation with an electron beam from the PET film side at an absorbed dose of 4.0  
5 Mrads and an accelerating voltage of 175 kV. Thereafter, the cured coating film was released from the metal shaping surface and the PET film in this order, whereby a specimen for tension test was obtained.

[0042]

10 Example 2

The procedure of Example 1 was repeated except that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

15 Caprolactone-modified dipentaerythritol hexa(penta)acrylate  
(trade name "KAYARAD DPCA-60",  
product of Nippon Kayaku Co., Ltd.) 70 parts  
Epichlorohydrin-modified 1,6-hexanediol  
20 diacrylate  
(trade name "KAYARAD R-167",  
product of Nippon Kayaku Co., Ltd.) 30 parts

[0043]

Example 3

25 The procedure of Example 1 was repeated except

that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

Bifunctional urethane acrylate oligomer  
5 (trade name "NEW FRONTIER R-1204",  
product of Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 40 parts  
EO-modified trimethylolpropane triacrylate  
(trade name "NEW FRONTIER TMP-3",  
product of Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 30 parts  
10 Acryloyl morpholine  
(trade name "ACMO", product of  
Kohjin Co., Ltd.) 30 parts  
[0044]

Example 4

15 The same procedure of Example 1 was repeated except that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylates  
20 (trade name "KAYARAD DPHA",  
product of Nippon Kayaku Co., Ltd.) 60 parts  
Epichlorohydrin-modified 1,6-hexanediol  
diacrylate  
(trade name "KAYARAD R-167",  
25 product of Nippon Kayaku Co., Ltd.) 30 parts

	2-hydroxyethyl methacrylate	10 parts
	(trade name "LIGHT-ESTER HO",	
	product of Kyoeisha Yushi Co., Ltd.)	
	Precipitated calcium carbonate	
5	(trade name "Brilliant-15",	
	product of Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.)	10 parts

[0045]

Example 5

The procedure of Example 1 was repeated except  
10 that the inner coating layer coating composition for gloss  
layer was replaced with the one prepared by mixing the  
following:

	Dipentaerythritol hexa(penta)acrylate	
	(trade name "KAYARAD DPHA",	
15	product of Nippon Kayaku Co., Ltd.)	60 parts
	Epichlorohydrin-modified 1,6-hexanediol	
	diacrylate	
	(trade name "KAYARAD R-167",	
	product of Nippon Kayaku Co., Ltd.)	30 parts
20	2-hydroxypropyl methacrylate	10 parts
	(trade name "LIGHT-ESTER HOP",	
	product of Kyoeisha Yushi Co., Ltd.)	
	Precipitated calcium carbonate	
	(trade name "Brilliant-15",	
25	product of Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.)	10 parts

[0046]

Comparative Example 1

The procedure of Example 1 was repeated except that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

10	Bifunctional urethane acrylate oligomer (trade name "BEAMSET 505B", product of Arakawa Chemical Industries, Ltd.)	55 parts
10	Hexaethylene glycol diacrylate ( )	45 parts

The Young's modulus of this cured coating film was 7.6 kg/mm<sup>2</sup> at a temperature of 20°C.

[0047]

15 Comparative Example 2

The procedure of Example 1 was repeated except that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

20	Bifunctional hydrogenated polybutadiene acrylate oligomer (trade name "NISSO PB TEAI-1000", product of Nippon Soda Co., Ltd.)	40 parts
25	1,9-nanediol diacrylate (trade name "L-C9A", product of	

Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 60 parts

The Young's modulus of this cured coating film was 11.9 kg/mm<sup>2</sup> at a temperature of 20°C.

[0048]

5 Comparative Example 3

The procedure of Example 1 was repeated except that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

10 Glycerol-based epoxy acrylate  
(trade name "KU-310", product of Arakawa Chemical Industries, Ltd.) 50 parts  
Dimethylol tricyclodecane diacrylate  
(trade name "DCP-A",  
15 product of Kyoeisha Yushi Co., Ltd.) 50 parts

The Young's modulus of this cured coating film was 33.7 kg/mm<sup>2</sup> at a temperature of 20°C.

[0049]

The heat-sensitive recording sheets obtained in  
20 Examples 1 to 5 and Comparative Examples 1 to 3, having a width of 110 mm, were moisture-conditioned for 2 hours under the environmental condition of 20°C and RH 65%, and then subjected to a recording operation using a thermal printer (available under the trade name of "UP-860", from  
25 Sony Corporation). Image quality, recording problems and

improper advance of the recording sheet were checked and rated on the following criteria. Also, through a tension test, young's modulus of each of the obtained 20-mm-wide specimens was calculated as described below.

5 [0050]

(1) Image quality

Each of the five recorded heat-sensitive recording sheets were visually inspected for distinctness, contrast and density irregularity in the image, and rated 10 on the following criteria. o: Good; o~Δ: Fairly good; Δ: Neither good nor bad, Δ~×; Fairly bad; ×: Bad.

(2) Recording problems

Each of the five recorded heat-sensitive recording sheets were visually inspected in terms of 15 recording problems resulting from the running trace of the thermal recording head or the grinding debris adhered to the same, and rated on the following criteria. o: Good; o~Δ: Fairly good; Δ: Neither good nor bad, Δ~×; Fairly bad; ×: Bad.

20 (3) Improper advance of the recording sheet

Each of the five recorded heat-sensitive recording sheets were visually inspected in terms of duration of operation and recording irregularities with horizontal stripes, and rated on the following criteria. 25 o: Good; o~Δ: Fairly good; Δ: Neither good nor bad, Δ~×;

Fairly bad; ×: Bad.

[0051]

(6) Young's modulus

Each specimen was set to a tension test machine  
5 (available under the trade name of "STROGRAPH", from Toyo  
Seiki Co., Ltd.) with a gripping length of 10 mm, and then  
stretched at a tension speed of 5 mm/min. Young's modulus  
was calculated based on the initial gradient of the  
tensile stress-strain curve of the coating film. As is  
10 evident from the results shown in Table 1, the heat-  
sensitive recording sheets of Examples 1 to 5 showed  
excellent performance in image quality and recording  
characteristics even under high humidity environmental  
conditions, whereas the heat-sensitive recording sheets of  
15 Comparative Examples 1 to 3 showed in some respects lower  
performance than those of Examples 1 to 5, the degrees of  
which varied depending on the sheet.

[0052]

[Table 1]

No.	Glossi-ness (%)	Image clarity (%)	Image quality	Recording problems	Improper advance of the recording sheet	Young's modulus (kg/mm <sup>2</sup> )
Ex. 1	91	95	○	○	○	81.8
Ex. 2	92	94	○	○	○	52.4
Ex. 3	92	95	○	○	○	89.7
Ex. 4	92	95	○	○	○	110.2
Ex. 5	93	95	○	○	○	114.5
Comp. Ex. 1	92	94	△~×	△	△~×	7.6
Comp. Ex. 2	92	94	△~×	△	△~×	11.9
Comp. Ex. 3	92	95	△	○~△	△	33.7

[0053]

[Effects of the Invention]

As is evident from Table 1 above, the heat-sensitive recording sheet of the present invention provides recorded images that are excellent in image quality, glossiness and image clarity, as well as excellent recording characteristics, and thus is very useful in practical applications.

[Effects]

The heat-sensitive recording sheet of the present invention is excellent in image quality,

-40-

glossiness and image clarity, as well as in recording characteristics.

[Amendment]

[Submission Date] July 5, 1994

[Amendment 1]

[Document to Be Amended] Specification

5 [Item to Be Amended] 0017

[Method of Amendment] Change

[Contents of Amendment]

[0017]

The heat-sensitive coloring layer may also  
10 contain a cross-linking agent for curing resins for the  
purpose of increasing its water resistance. Examples of  
the cross-linking agent include glyoxal, dialdehyde starch  
and like dialdehyde compounds, polyethyleneimine and like  
polyamine compounds, epoxy compounds, polyamide resins,  
15 melamine resins, glyceringlycidylether and like diglycidyl  
compounds, dimethylolurea compounds, aziridine compounds,  
block isocyanate compounds, as well as ammonium persulfate,  
ferric chloride, magnesium chloride, sodium tetraborate,  
potassium tetraborate and like inorganic compounds, boric  
20 acid, boric acid triesters, boron-based polymers, etc.  
  
The cross-linking agent may be used in an amount of 1 to  
10% based on the solids of the heat-sensitive coloring  
layer.

[Amendment 2]

25 [Document to Be Amended] Specification

[Item to Be Amended] 0044

[Method of Amendment] Change

[Contents of Amendment]

[0044]

5 Example 4

The procedure of Example 1 was repeated except that the inner coating layer coating composition for gloss layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

10	Dipentaerythritol penta- and hexa-acrylates (trade name "KAYARAD DPHA", product of Nippon Kayaku Co., Ltd.)	60 parts
	Epichlorohydrin-modified 1,6-hexanediol diacrylate	
15	(trade name "KAYARAD R-167", product of Nippon Kayaku Co., Ltd.)	30 parts
	2-hydroxyethyl methacrylate	
	(trade name "LIGHT-ESTER HO", product of Kyoeisha Yushi Co., Ltd.)	10 parts
20	Precipitated calcium carbonate (trade name "Brilliant-15", product of Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.)	10 parts

[Amendment 3]

[Document to Be Amended] Specification

25 [Item to Be Amended] 0046

[Method of Amendment] Change

[Contents of Amendment]

[0046]

Comparative Example 1

5           The procedure of Example 1 was repeated except  
that the inner coating layer coating composition for gloss  
layer was replaced with the one prepared by mixing the  
following:

Bifunctional urethane acrylate oligomer  
10         (trade name "BEAMSET 505B", product of  
Arakawa Chemical Industries, Ltd.)                   55 parts  
Tetraethylene glycol diacrylate  
15         (trade name "ARONIX M-240",  
product of Toagosei Co., Ltd.)                       45 parts

15           The Young's modulus of this cured coating film  
was 7.6 kg/mm<sup>2</sup> at a temperature of 20°C.

[Amendment 4]

[Document to Be Amended] Specification

[Item to Be Amended] 0048

20         [Method of Amendment] Change

[Contents of Amendment]

[0048]

Comparative Example 3

The procedure of Example 1 was repeated except  
25        that the inner coating layer coating composition for gloss

layer was replaced with the one prepared by mixing the following:

Bisphenol A epoxy acrylate

(trade name "KU-300", product of

5 Arakawa Chemical Industries, Ltd.) 50 parts

Dimethylol tricyclodecane diacrylate

(trade name "DCP-A",

product of Kyoeisha Yushi Co., Ltd.) 50 parts

The Young's modulus of this cured coating film

10 was 33.7 kg/mm<sup>2</sup> at a temperature of 20°C.

[Amendment 5]

[Document to Be Amended] Specification

[Item to Be Amended] 0051

[Method of Amendment] Change

15 [Contents of Amendment]

[0051]

(4) Young's modulus

Each specimen was set to a tension test machine (available under the trade name of "STROGRAPH", from Toyo Seiki Co., Ltd.) with a gripping length of 10 mm, and then stretched at a tension speed of 5 mm/min. Young's modulus was calculated based on the initial gradient of the tensile stress-strain curve of the coating film. As is evident from the results shown in Table 1, the heat-sensitive recording sheets of Examples 1 to 5 showed

excellent performance in image quality and recording characteristics even under high humidity environmental conditions, whereas the heat-sensitive recording sheets of Comparative Examples 1 to 3 showed in some respects lower 5 performance than those of Examples 1 to 5, the degrees of which varied depending on the sheet.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-125430

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 41 M 5/ 18

E

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平5-291552

(22)出願日

平成5年(1993)10月28日

(71)出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 松林 克明

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(72)発明者 斎藤 修二

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(72)発明者 神谷 昌博

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外3名)

(54)【発明の名称】 感熱記録体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 画質が良好で、高い光沢と写像性を有するこ  
とに加えて、優れたプリント特性を有する感熱記録体を  
提供する。

【構成】 感熱発色層上に電子線照射により硬化し得る  
不飽和有機化合物を含む内側塗工層を形成し、別に高平  
滑成型面上に白色顔料と電子線照射により硬化し得る不  
飽和有機化合物とを含有する外側塗工層を形成し、該内  
側塗工層と外側塗工層を圧着し、電子線照射により硬化  
一体化して光沢層を形成し、ついで該光沢層を成型面か  
ら剥離する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に電子線硬化性光沢層を形成する感熱記録体の該電子線硬化性光沢層形成工程において、該感熱発色層又は該中間層上に電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を含む塗料を塗工して内側塗工層を形成し、これとは別に高平滑な成型面上に、白色顔料(A)と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物(B)とをA/Bの重量比で40/60~95/5の割合で主成分として含有する塗料を塗工して外側塗工層を形成し、必要に応じて予備乾燥、電子線照射を施した後、該外側塗工層と前記内側塗工層を圧着させ外側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成した後に電子線照射を施し、該光沢層を硬化、一体化させ、かかる後に該成型面から該光沢層を剥離することを特徴とする感熱記録体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、画質が良好で、高い光沢、写像性を有する記録画像が得られることに加えて優れたプリント特性を有する感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】感熱記録体は、一般に紙、合成紙、又はプラスチックフィルム等からなる支持体上の片面上に、電子供与性ロイコ染料のような無色又は淡色の発色性物質と、電子受容性のフェノール化合物のような有機酸性顔色剤と、接着剤とを主成分として含む感熱発色層を設けたものであって、これら発色性染料と顔色剤とを熱エネルギーによって反応させて発色記録画像をえることができる。このような感熱記録体は、記録装置がコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であることなどの利点を有し、ファクシミリや自動券売機、科学計測機の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用等の各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なCRT医療計測用の画像プリンター及び、寸法安定性、細線記録の必要なCADプロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムを基材とした感熱記録体が使用されている。一方、ビデオプリンター用紙等の高付加価値感熱記録体には高画質に加え、高い光沢、写像性を有することが要望されている。ただし、記録画像の均一性、解像性といった画質に加え、高い光沢、写像性を有するためには、基材の地合、クッション性等に加えて感熱記録体最表面層を高平滑にする必要がある。

## 【0004】感熱記録体の最表面層を高平滑にするに

は、例えば、特開昭62-279980号公報に提案されているような紫外線、電子線により硬化する塗料を使用する方法がある。しかし、この方法では、硬化時の収縮により表面にさざ波状模様が生じるため、高い光沢は得られても高い写像性を得ることができず、品質的に不十分であった。

【0005】一方、感熱記録体最表面層を高平滑にすると、最表面層と感熱記録ヘッドとの接触面積が増えることにより、感熱記録ヘッドの走行跡あるいは感熱記録ヘッドが最表面層を削りその削り粕が感熱記録ヘッドに付着することによって生じる印字障害が顕著になることに加えて、高温時に感熱記録ヘッドと最表面層が粘着しやすくなることにより走行不良が生じる等、高平滑にすることに対する技術的課題が指摘されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の感熱記録体の有する上記問題点を解消し、画質が良好で高い光沢、写像性を有することに加え、優れたプリント特性を有する感熱記録体を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、感熱記録体に光沢層を設ける場合、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする塗料を、基材感熱発色層もしくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層上に塗工し、高い平滑表面を有する成型面と圧着させた後、電子線により硬化させるか、あるいは該成型面上に該塗料を塗工し、基材感熱発色層もしくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層と貼り合わせた後、電子線により硬化させ、その後該成型面を剥離することで、該成型面の有する高い平滑性を電子線により硬化された光沢層表面に転写させ、硬化収縮に伴うさざ波状模様が全くなく高い光沢と写像性を付与することができることを見いだし、さきに特許出願した(特願平5-202039号)。

【0008】しかし、印字障害、走行不良等のプリント特性の点からも改善するためには、白色顔料を高配合し塗膜硬度をあげて感熱記録ヘッドによる光沢層の変形を減少させること、オリゴマーを主成分に用い電子線照射により硬化する塗膜の強靭性を向上させ感熱記録ヘッドによると最表面層の摩耗量を減少させることが有効であることが明らかになった。

【0009】そのため、本発明者らはかかる改善を達成するために更に鋭意検討を重ねた結果、高配合した白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする塗料を高平滑な成型面上に塗布し外側塗工層を形成し、必要に応じて予備乾燥、電子線照射を施し、ついで、白色顔料を高配合した外側塗工層の成型面からの剥離及び感熱発色層、又は中間層との接着性向上させるために、感熱発色層又は中間層上に設けた電子

線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする内側塗工層と圧着させ、外側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成した後に電子線照射を施し該光沢層を硬化、一体化させ、かかる後に該成型面から該光沢層を剥離することで、高平滑な成型面の有する高い平滑性を電子線照射により硬化された光沢層表面に転写させ、硬化収縮に伴うさざ波状模様が全くなく高い光沢と写像性を付与し、また硬化塗膜の硬度と強韧性を向上させることで、印字障害、走行不良等を解消した優れたプリント特性を有することを見いだし本発明を完成した。

【0010】すなわち本発明は、基材の少なくとも片面に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に電子線硬化性光沢層を形成する感熱記録体の該電子線硬化性光沢層形成工程において、該感熱発色層又は該中間層上に電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を含む塗料を塗工して内側塗工層を形成し、これとは別に高平滑な成型面上に、白色顔料(A)と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物(B)とをA/Bの重量比で40/60~95/5の割合で主成分として含有する塗料を塗工して外側塗工層を形成し、必要に応じて予備乾燥、電子線照射を施した後、該外側塗工層と前記内側塗工層を圧着させ、外側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成した後に電子線照射を施し、該光沢層を硬化、一体化させ、かかる後に該成型面から該光沢層を剥離することを特徴とする感熱記録体の製造方法に関するものである。

【0011】本発明の方法を図面により説明する。図1及び図2は本発明に使用できる装置の例の概略構成図である。図1に示された構成図は、高平滑を有する成型面として金属製円筒形回転体を用い、外側塗工層用の白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分として含有する塗料を前記回転体に予め塗工して回転体の上に外側塗工層を形成し、これとは別に、シート状基材に電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分として含有する塗料を塗工して内側塗工層を形成し、この内側塗工層を前記回転体上の白色顔料を含有する外側塗工層上に圧着して積層した光沢層を形成し、この光沢層に電子線照射を施して硬化し、一体化させ、得られた光沢層を前記回転体から剥離するという本発明の方法を実施する一連の工程を示したものである。

【0012】図1においては、第1塗料9が第1塗料容器8内に収容されており、この第1塗料9はオフセットグラビアコーナーのような適宜の第1塗工装置10によって、矢印の方向に走行するシート状基材11の裏面上に塗工され第1塗工層12が形成される。

【0013】次いで、硬化設備1の金属製円筒形回転体5の周面では回転体が矢印の方向に回転しながら塗工層の形成、乾燥及び積層が行われる。前記回転体5の周面に対抗して配置された第2塗料容器2内には第2塗料3

が収容されていて、この第2塗料3はオフセットグラビアコーナーのような第2塗工装置4により、回転体の成型面上に塗工され、第2塗工層7aが形成される。この第2塗工層7aは必要に応じて赤外線又は/及び熱風の乾燥装置6'で予備乾燥して、第2乾燥塗工層7'が形成される。ここで第2乾燥塗工層7'を第1電子線照射装置6から必要に応じて電子線を照射して第2硬化塗工層7bとしても良い。なお、第2塗工層7a、第2乾燥塗工層7'、第2硬化塗工層7bをまとめて第2塗工層7と呼ぶことにする。

【0014】次に、前記第1塗工層12を有するシート状基材11は、ガイドロール13に導かれて、回転体5の周面上に送り込まれ、同じく予め形成されている前記成型面上に第2塗工層7の上に前記第1塗工層12を圧着し、第1塗工層12と第2塗工層7とを積層した後、第2電子線照射装置14から電子線をシート状基材11を通して照射し、積層した光沢層を硬化、一体化させる。このようにして形成された感熱記録体16は、剥離ロール15により回転体5から剥離され巻取られる。

【0015】図2に示された本発明の感熱記録体に製造方法においては、図1の回転体5の代わりに走行するシート状材料17の一つの面を成型面として外側塗工層の形成、乾燥及び積層が行われる。図2において、第2塗料容器2の中の第2塗料3は、第2塗工装置4によって、矢印の方向に走行するシート状材料17の一つの面上に塗工され、第2塗工層7aが形成される。この第2塗工層7aに必要に応じて赤外線又は/及び熱風の乾燥装置6'で予備乾燥して、第2乾燥塗工層7'が形成される。ここで第2乾燥塗工層7'を第1電子線照射装置6から必要に応じて電子線を照射して第2硬化塗工層7bとしても良い。なお、第2塗工層7a、第2乾燥塗工層7'、第2硬化塗工層7bをまとめて第2塗工層7と呼ぶことにする。

【0016】シート状材料17に形成されている第2塗工層7は、ガイドロール13によりシート状基材11の第1塗工層12と圧着して積層され、第2電子線照射装置14から電子線をシート状材料17を通して照射し、積層した光沢層を硬化、一体化する。このようにして形成された感熱記録体16は、シート状材料17から剥離ロール15を介して剥離され巻取られる。

【0017】シート状材料を成型面とする場合には第1電子線照射装置及び第2電子線照射装置とも図2に示す位置とは反対側に設置することも可能である。また、図1における金属製円筒形回転体5の周速度及び図2におけるシート状材料17の走行速度は、シート状基材11の送り速度と同じように設定することが必要である。前記金属製円筒形回転体は、その材質と形状を特に限定するものではないが、ステンレススチール、銅、クローム等の材質で鏡面仕上げされた平滑な周面を有することが好ましい。さらに必要に応じて、硬化して光沢層の剥離

を容易にするために、前記回転体の表面にシリコーンオイルやワックス等の剥離剤を予め塗工しておくこともできる。

【0018】図2で示されるシート状材料は、その材質と形状を限定するものではないが、具体的にはプラスチックシート、アルミニウム箔のような金属箔等の高平滑を有し比較的厚さの薄いものが適当である。厚くなると柔軟性が乏しくなり、圧着や剥離の工程で折り曲がり易くなる。また、必要に応じて、硬化した光沢層の剥離を容易にするために、シート状材料の表面にシリコーンオイルやワックス等の剥離剤を予め塗工しておくこともできる。シート状材料は、エンドレスベルト状に加工して使用しても差し支えない。

【0019】電子線照射用いられる電子線加速器としては、とくにその方式に限定ではなく、例えばエクレトロンカーテン方式、スキャニング方式などの電子線照射装置を使用することができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるエレクトロンカーテン方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は100kV以上であることが好ましく、吸収線量としては、基材への損傷を最小限に抑える点から、硬化が十分な範囲内ができるだけ少ないことが好ましい。

【0020】本発明で使用する基材は、ポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを1~2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、及びポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂単独又は混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルムや、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、ロール紙、再生紙、塗工紙等のパルプ繊維から製造されたものが使用できる。パルプ繊維からなる支持体は画像の均一性を良くするため、あらかじめ塗工層を設けた後、感熱層を塗工することが望ましい。

【0021】本発明の感熱発色層は、無色、又は淡色の電子供与性ロイコ染料、加熱により該ロイコ染料を発色させる有機酸性物質及び接着剤を主成分として含有するほか、必要に応じて架橋剤、顔料、熱可塑性物質を添加した感熱発色層塗料を塗工することにより設けることができる。感熱発色層の乾燥後の塗工量は、発色感度、発色濃度の点で一般に3~15g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0022】塗工方法はエアナイフ方式、マイヤーパー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。また感熱発色層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより塗工性を高め、記録濃

度、感度を向上させることができる。

【0023】発色性染料としては、顔色剤と加熱下に反応して発色することができる無色又は淡色の電子供与性ロイコ染料が用いられる。本発明に用いられる発色性染料は、例えば、2, 2-ビス[4-(6'-*(N*-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3, 9'-キサンテン)-2'-イルアミド]フェニル]プロパン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(*N*-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-[*N*-エチル-*N*-(*p*-メチルフェニル)アミノ]-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(メタトリフルオロメチル)アニリノフルオラン、3-(*N*-エチル-*N*-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(*N*-エチル-*N*-イソペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(*N*, *N*-ジブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料の少なくとも1員からなるものである。

【0024】本発明に用いられる顔色剤は、発色性染料と加熱下に反応してこれを発色させることのできる電子受容性有機酸性物質からなるものである。このような顔色剤は、常温以上、好ましくは70℃以上で液化又は気化して、上記発色性染料と反応してこれらを発色させるものである。顔色剤は発色濃度を最高とするため、通常、発色性染料1重量部に対し1~5重量部、好ましくは1.5~3重量部の割合で混合使用される。

【0025】顔色剤は、例えば、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-t-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェノキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、及び3, 4-

ージヒドロキシジフェニル-p-トリスルホンなどから選ばれた少なくとも1員からなるものである。

【0026】本発明において、感熱発色層に含まれる接着剤は水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれも使用可能である。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、キトサン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル共重合樹脂、スチレンー無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合樹脂、イソプロピレンー無水マレイン酸共重合樹脂等の水溶性樹脂、及び、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル酸エステル共重合エマルジョン、メタクリル酸エステル共重合エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、SBRラテックス、MBRラテックス等の乳化物で最低造膜温度が20℃以下の造膜性の良好な水分散性樹脂を単独又は混合して使用することができる。

【0027】しかし、前記発色性染料及び顔色剤の各分散液と混合したときに混合液が発色したり、凝聚したり、あるいは高粘度になったりしないことが必要であり、また形成された感熱記録層皮膜が強靭であること、減感作用がないことが必要である。感熱発色層中の接着剤の配合量は感熱発色層の固形分に対し8~20重量%が望ましく、8重量%未満では塗膜強度が低い欠点があるし、20重量%を越すと感度が低下する問題がある。

【0028】また感熱発色層の耐水性を向上させるためには、樹脂を硬化させるための架橋剤を使用することができる。例えば、グリオキザール、ジアルデヒドデン粉、グルタルアルdehyd等のジアルdehyd系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、グリセリングリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、並びに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、及び塩化マグネシウム、四ホウ酸ソーダ、四ホウ酸カリウム等の無機化合物又はホウ酸、ホウ酸トリエステル、ホウ素系ポリマーを感熱発色層の固形分に対し1~10重量%の範囲で用いることができる。

【0029】顔料は、感熱発色層の白色度向上、スティック、カスの減少のため、白色度が高く、平均粒径が5μm以下の微粒子顔料を使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリーン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。顔料の配合量は、

発色濃度を低下させないため、感熱発色層の固形分に対して40重量%以下が望ましい。

【0030】熱可融性物質としては、例えば、ステアリン酸アミド、ステアリン酸ビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチル酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド、ベヘニン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類(又は滑剤)、テレフタル酸ジメチルエステル、

10 テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルビフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタノン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 4-ジ-t-ブチル-3-メチルフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)等のヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、及び2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン等の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等がある。

【0031】熱可融性物質は、一般に顔色剤1重量部に対して4重量部以下の割合で感熱発色層に含まれていることが好ましい。更に、感熱発色層塗料のヌレを良くしハジキをなくすため、アセチレングリコール、ジアルキルスルホコハク酸塩等のヌレ性向上剤や顔料の分散剤、消泡剤、蛍光染料等を添加することができる。

【0032】本発明の感熱記録体には光沢層と感熱発色層との密着性、光沢層塗工、硬化時の地発色防止等の点から感熱発色層と光沢層の間に中間層を設けることは有効である。この場合、感熱発色層上に水溶性及び/又は水分散性樹脂、顔料、滑剤及び架橋剤を主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が1.0~5.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工してえることができる。塗工量が1.0g/m<sup>2</sup>未満であれば塗膜が均一に形成されないため、ピンホールや塗工欠陥が存在し、画質、表面性を低下させる原因となる。塗工量が5.0g/m<sup>2</sup>を越すと感度が低下し、印字濃度が薄くなる欠点がある。塗工方式は感熱発色層の塗工に利用した方法と同様な方法が利用できる。

【0033】また中間層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより、光沢層の塗工性を高め、記録濃度、感度、光沢を向上させることができる。中間層の樹

脂は、中間層固形分に対し20～80重量%、顔料は20～80重量%の範囲が良好であり、樹脂の配合比が80重量%を越すと記録時にスティックが発生する問題がある。また、樹脂の配合比が20重量%未満では、塗膜のパリヤー性が低く地発色が起きる塗料では、塗料の浸透防止能力が不足し、また感熱発色層と光沢層の密着性の改善効果も減少する。また、中間層に使用される樹脂、顔料、滑剤及び架橋剤は、感熱発色層に使用されるものの中から適宜選択して使用することができる。

【0034】本発明の光沢層を形成する外側塗工層としては、白色顔料(A)と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物(B)とをA/Bの重量比で40/60～95/5の割合で主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が1.0～10.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工して得ることができる。塗工量が10.0g/m<sup>2</sup>を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やすことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が1.0g/m<sup>2</sup>未満では、硬化後成型面からの剥離性が劣ることに加え、高い写像性、光沢度を得ることが難しい。

【0035】白色顔料の配合量は、硬化塗膜の硬度を上げる点からできるだけ多い方が好ましいが、成型面からの良好な剥離性、硬化塗膜の高い表面性を得るために、A/Bの重量比で95/5以下が好ましい。また所望の硬度を得るためににはA/Bの重量比で40/60以上が望ましい。

【0036】本発明光沢層を形成する外側塗工層塗料に配合される白色顔料は、光沢層の硬度、白色度向上、印字障害、走行不良減少のため、白色度が高く、平均粒径が5μm以下の微粒子顔料を使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリין、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。

【0037】本発明の光沢層を形成する外側塗工層塗料を配合される電子線によって硬化する不飽和有機化合物としては、エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレート系モノマーあるいはオリゴマー等を使用することができ、必要な強韌性を得るためににはオリゴマーを主成分とする配合が望ましい。

【0038】エチレン性不飽和結合を1つ以上有するモノマーは特に限定するものではないが、例えば単官能モノマーとしてはN-ビニルビロリドン、アクリロニトリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ

プロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ε-カブロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート等のアクリレートあるいはメタクリレート、あるいはエチレン性不飽和結合を2つ以上有するモノマーとしては、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリニアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレートをあげることができる。

【0039】また、滑剤としての性能を付与されたものとして、ステアリル変性ペンタエリスリトルジアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートのような脂肪酸変性のアクリレートあるいはメタクリレート、シリコン変性(メタ)アクリレート、フッ素変性(メタ)アクリレート等がある。これらエチレン性不飽和結合を1つ以上有する化合物は、必要に応じ1種又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0040】エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレートオリゴマーとしては、例えばウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、ブタジエン変性アクリレートオリゴマー等を1種又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0041】以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマーに白色顔料を分散させた塗料の粘度が高い場合は、有機溶剤で希釈したものを塗工後乾燥させ、あるいは取扱いを容易にするためエマルジョン化したもの、また水溶性を有する場合は水で希釈したものに置き換えて使用し、塗工後乾燥させ、その後電子線により硬化させることが有効である。本発明の電子線により硬化する組成物中にこれらの組成物に可溶な重合体を加えてよいが、重合体の配合量が多過ぎると塗膜の硬化性が低下し、耐傷性、耐有機溶剤性等の点から好ましくない。

【0042】エチレン性不飽和結合を有さない非反応性の滑剤は必要に応じて使用することはできるが、他の非反応性物質同様、硬化性の低下が問題とならない範囲で配合することが望ましい。光沢層を形成する外側に使用される非反応性滑剤は、ステアリン酸亜鉛、ステアリン

11

酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、ラウリルリン酸エステル、オレイルリン酸エステル、ステアリルリン酸エステル等のアルキルリン酸エステル及びアルカリ金属塩、又はアミン塩、ラウリルスルホン酸エステル、オレイルスルホン酸エステル、ステアリルスルホン酸エステル等のアルキルスルホン酸エステル及びアルカリ金属塩、又はアミン塩、モノミリストン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオlein酸グリセリル等のグリセリル脂肪酸エステル、モノラウリン酸ジグリセリル、ジラウリン酸ジグリセリル、モノラウリン酸テトラグリセリル、モノラウリン酸ヘキサグリセリル、モノラウリン酸デカグリセリル等のポリグリセリル脂肪酸エステル、ジメチルポリシロキサン及びその各種変性物質等があり、その中から減感作用、消色作用、地発色作用のないものを選択する必要がある。

【0043】前記白色顔料を電子線照射により硬化する不飽和有機化合物に分散するには、スリーロールミル、ツーロールミル、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドグラインダー、ペイントコンディショナー及び超音波分散機等を使用することができる。また外側塗工層塗料の塗工方法はオフセットグラビア方式、エアナイフ方式、マイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。

【0044】本発明の光沢層を形成する内側塗工層としては、電子線照射により硬化する不飽和有機化合物を主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が1.0～10.0 g/m<sup>2</sup>となるように塗工して得ることができる。塗工量が10.0 g/m<sup>2</sup>を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やすことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が1.0 g/m<sup>2</sup>未満では、内側塗工層塗料に要求される白色顔料を高配合した外側塗工層の成型面からの剥離、及び感熱発色層又は中間層との接着を十分に達成することが難しい。

【0045】本発明の光沢層を形成する内側塗工層塗料層に使用される電子線照射により硬化する不飽和有機化合物としては、外側塗工層塗料に使用したものの中から適宜選択して使用することができる。また、必要に応じて白色顔料、滑剤等を外側塗工層塗料に使用したものの中から適宜選択して使用することができる。

・感熱発色層の塗料調整

A液 (感熱発色性染料分散液)

3-(N,N-ジブチル)アミノ-6-メチル

-7-アニリノフルオラン

10%ポリビニールアルコール水溶液

水

20部

20部

10部

B液 (顔色剤分散液)

4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン

50部

12

【0046】本発明の電子線硬化性光沢層を形成する外側塗工層と内側塗工層を圧着した後、電子線照射により硬化、一体化する方法として、高平滑な成型面上に塗工した外側塗工層と感熱発色層又は中間層上に塗工した内側塗工層を圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは成型面側から電子線を照射して硬化させる方法と、高平滑な成型面上に塗工した外側塗工層上に直接内側塗工層塗料を塗工して、その後感熱発色層又は中間層と圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは成型面側から電子線を照射して硬化させる方法がある。後者の方法は、内側塗工層塗料の粘度が高く外側塗工層塗料への浸透が少なければ、前者の方法と同様に実施できる。

【0047】上述のようにして形成される光沢層の表面は高平滑性を有し、高い光沢と写像性を示すが、具体的にはJIS-Z-8714で規定される75度光沢が80%以上であること、またJIS-K-7105で規定される像鮮銳度のうち光学くしの幅2mmを使用した時の値を写像性の尺度にした場合、80%以上、好ましくは90%の値を示すことが望ましい。

20 【0048】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断わらない限り、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

実施例1

市販の合成紙（王子油化合成紙（株）製、商標：ユボF PG80）の片面上に次に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が5.5 g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗工し、その上に中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗工後、更にその上に光沢層を形成する内側塗工層塗料を3.0 g/m<sup>2</sup>塗工し内側塗工層を形成した。これとは別に75μmPETフィルム（東レ製、商標：ルミラーT）上に外側塗工層塗料を乾燥後の塗工層が3.0 g/m<sup>2</sup>となるように塗工し外側塗工層を形成し、該外側塗工層と該内側塗工層を圧着させ、外側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成し、PETフィルム側からエレクトロニカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175kV、PETフィルム下の吸収線量3.0 Mradの電子線を照射して光沢層を硬化、一体化させ、硬化後PETフィルムを光沢層から剥離して感熱記録体を得た。

40 【0049】

13

14

10%ポリビニールアルコール水溶液

50部

水

25部

【0050】A液、B液をそれぞれ別々にウルトラビス  
コミルで分散、粉碎し、平均粒径が $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$   
となるように調整した。A液 30部、B液 90部、  
60%炭酸カルシウムスラリー 52部、10%ポリビニ  
ルアルコール水溶液 40部、SBRラテックス(固形\*  
\*分 50%、旭化成、商標: L-1537) 28部、ス  
テアリン酸アミド(固形分 26.5%、中京油脂製、商  
標: セロゾールA-877) 11部、水 82部を混合  
し、感熱発色層塗料とした。

【0051】

・中間層塗料(固形分 15%)

60%カオリナイトクレー(平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ )分散液 72部

カルボン酸変性ポリビニールアルコール水溶液(固形分 10%)

(日本合成化学(株)製、商標: ゴーセナールT-330) 200部

アクリルエマルジョン

(固形分 40%、日本触媒(株)製、商標: SC-2250) 55部

ジメチロール尿素溶液

(固形分 30%、昭和電工(株)製、商標: J-001) 33部

40%ステアリン酸亜鉛分散液(平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ )

(中京油脂(株)製、商標: ハイミクロンF-930) 13部

水

295部

を混合し、中間層塗料とした。

※ ※ 【0052】

・光沢層外側塗工層塗料

重質炭酸カルシウム

(日東粉化工業製、商標: NS-1000) 70部

ウレタンアクリレートエマルジョン

(固形分 40%、荒川化学製、商標: FM90) 65部

ポリシロキサン(固形分 33%、東レダウコーニングシリコーン製、  
商標: SM7025)

12部

水

40部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

★ ★ 【0053】

・光沢層内側塗工層塗料

ウレタンアクリレートオリゴマー

(荒川化学製、商標: BS550) 70部

トリメチロールプロパントリアクリレート 30部

を混合し、光沢層内側塗工層塗料とした。なお、光沢層 ☆後、スーパーカレンダーで平滑処理を行った。

を設ける前に、反対面にパック層塗料を乾燥後の塗工層 【0054】

が $1.5 \text{ g/m}^2$  となるようにバーエンジ方式で塗工した☆

・パック層塗料

ポリスチレンスルホン酸ソーダ(固形分 33%)

(三洋化成(株)製、商標: ケミスタートSA-9) 30部

SBRラテックス(固形分 50%)

(日本合成ゴム(株)製、商標: O528) 70部

10%酸化澱粉水溶液

(王子コーンスター(株)製、商標: エースA) 150部

60%カオリナイトクレースラリー 67部

水

83部

を混合し、パック層塗料とした。

乾燥後の塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗工後、更

【0055】実施例 2

にその上に下記に示す光沢層内側塗工層塗料を $3.5 \text{ g}$ 

市販の合成紙(王子油化合成紙(株)製、商標: ユボF

 $\text{m}^2$  塗工し内側塗工層を形成した。これとは別にクロ

PG80) の片面に実施例 1 に示す感熱発色層塗料を

ムメッキを施した高平滑金属板上に外側塗工層塗料を乾

乾燥後の塗工量が $5.0 \text{ g/m}^2$  となるようにバーエンジ

方式で塗工し、その上に実施例 1 に示す中間層塗料を乾

50 道を形成し、該外側塗工層と該内側塗工層を圧着させ、外

15

側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成し、感熱記録体パック層側からエレクトロンカーテン型電子線加速器（E S I 社製）により加速電圧 1 7 5 k V、内側塗工層下の吸収線量 3. 0 M r a d の電子線を照射して光沢層を硬化、一体化させ、硬化後金属板を光沢層から剥離\*

## ・光沢層外側塗工層塗料

## 重質炭酸カルシウム

(白石工業製、商標：ブリリアント-15)

30部

## 1級カオリין

(エンゲルハード製、商標：UW-90)

40部

## ウレタンアクリレートエマルジョン

(固形分 40%、Zenica社製、商標：NR 440)

65部

ポリシロキサン（固形分 33%、東レダウコーニング

シリコーン製、商標：SM 7025)

12部

## 水

45部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

※ ※ 【0057】

## ・光沢層内側塗工層塗料

## ウレタンアクリレートオリゴマー

(荒川化学製、商標：BS 551)

70部

## トリプロピレングリコールジアクリレート

30部

を混合し、光沢層内側塗工層塗料とした。

【0058】実施例3

市販の合成紙（王子油化合成紙（株）製、商標：ユボF PG 80）の片面上に実施例1に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が 5. 0 g/m<sup>2</sup> となるようにペー塗工方式で塗工し、その上に実施例1に示す中間層塗料を乾燥後の塗工量が 2. 0 g/m<sup>2</sup> になるように塗工後、更にその上に光沢層塗料を形成する内側塗工層塗料を 4. 0 g/m<sup>2</sup> 塗工し内側塗工層を形成した。これとは別に 7. 5 μm PET フィルム（東レ製、商標：ルミラー-T）

30 レンダーで平滑処理を行った。

上に外側塗工層塗料を乾燥後の塗工量が 3. 0 g/m<sup>2</sup>

【0059】

になるように塗工し外側塗工層を形成し、該外側塗工層★

## ・光沢層外側塗工層塗料

## 炭酸カルシウム

(備北粉化工業製、商標：ライトンA)

62部

## ウレタンアクリレートオリゴマー

(ダイセルUCB製、商標：EB 294)

35部

ポリシロキサン（固形分 30%、サンノブコ社製、

商標：ペレノールS 43）

10部

## トルエン

40部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

☆ ☆ 【0060】

## ・光沢層内側塗工層塗料

## ウレタンアクリレートオリゴマー

(荒川化学製、商標：BS 551)

70部

## トリプロピレングリコールジアクリレート

30部

を混合し、光沢層内側塗工層塗料とした。

したものを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱

記録体を作成した。

【0061】比較例1

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更

## ・光沢層外側塗工層塗料

## 重質炭酸カルシウム

17	(日東粉化工業製、商標：NS-1000)	18
ウレタンアクリレートエマルジョン (固形分40%、荒川化学製、商標：EM90)	22部	
ポリシロキサン(固形分33%、東レダウコーニング シリコーン製、商標：SM7025)	185部	
12部		

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

#### 【0062】比較例2

市販の合成紙(王子油化合成紙(株)製、商標：ユボF PG80)の片面上に実施例1に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が5.5g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗工し、その上に実施例1に示す中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗工後、これとは別に7.5μm PETフィルム(東レ製、商標：ルミラ-T)上に光沢層塗料を3.0g/m<sup>2</sup>塗工し、光沢層塗工面を中間層に圧着させ、PETフィルム側から\*

\*エレクトロンカーテン型電子線加速器(ESI社製)により加速電圧175kV、PETフィルム下の吸収線量3.0Mradの電子線を照射して光沢層を硬化させ、硬化後PETフィルムを光沢層から剥離して感熱記録体を得た。なお、反対面には、実施例1と同様光沢層を設ける前にバック層塗料を乾燥後の塗工層が1.5g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗工した後、スーパーカレンダーで平滑処理を行った。

#### 【0063】

##### ・光沢層塗料

ウレタンアクリレートオリゴマー

(ダイセルUCB製、商標：EB284)

55部

トリメチロールプロパントリアクリレート

35部

シリコーンアクリレート

(ダイセルUCB製、商標：EB350)

7部

ポリシロキサン(固形分30%、サンノブコ製、

商標：ペレノールS43)

10部

を混合し、光沢層塗料とした。

#### 【0064】比較例3

市販の合成紙(王子油化合成紙(株)製、商標：ユボF PG80)の片面上に実施例1に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が5.0g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗工し、その上に実施例1に示す中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗工後、更にその上に光沢層塗料を3.5g/m<sup>2</sup>塗工し、光沢層※

※塗料側からエレクトロンカーテン型電子線加速器(ESI社製)により加速電圧175kV、光沢層塗料の吸収線量3.0Mradの電子線を照射して光沢層を硬化させ感熱記録体を得た。なお、反対面には、実施例1と同様光沢層を設ける前にバック層塗料を乾燥後の塗工層が1.5g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗工した後、スーパーカレンダーで平滑処理を行った。

#### 【0065】

##### ・光沢層塗料

ウレタンアクリレートオリゴマー

(ダイセルUCB製、商標：EB284)

65部

トリメチロールプロパントリアクリレート

25部

シリコーンアクリレート

(ダイセルUCB製、商標：EB350)

7部

ポリシロキサン(固形分30%、サンノブコ製、

商標：ペレノールS43)

10部

を混合し、光沢層塗料とした。

#### 40 (2) 写像性

JIS-K-7105で規定される像鮮鋭度のうち光学くしの幅2mmを使用した時の値を写像性とした。

#### 【0067】(3) 画質

記録物について、各5枚を視覚により、鮮明さ、コントラスト、画像の濃度ムラ等を判断し、5段階に評価した(：良好、～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良)。

#### (4) 印字障害

記録物について、各5枚を視覚により、感熱記録ヘッドの走行跡、削り粕に由来する印字障害を判断し、5段階

【0066】実施例1～3、比較例1～3で得られた10nm幅の感熱記録体の光沢、写像性及び市販の感熱プリンター(ソニー(株)製、商標：UP-860)で記録を行った場合の画質、印字障害、走行不良を以下に示す方法で評価した。

#### (1) 光沢

JIS-Z-8741の方法(入射角75度、受光角75度の鏡面光沢度)に従い、グロスマーテー(日本電色工業製、VG-10)で測定し5回の測定値を平均した。

50 の走行跡、削り粕に由来する印字障害を判断し、5段階

19

20

に評価した（：良好、～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良）。

#### （5）走行不良

記録物について、各5枚を視覚により、走行長さ、横筋状の記録ムラを判断し、5段階に評価した（：良好、～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良）。

\* 【0068】結果は表1に示す通りであり、実施例1～3のものは画質が良好で高い光沢、写像性を有する記録画像が得られることに加えて優れたプリント特性を示したのに対し、比較例1～3では、程度に差はあるがいずれかで実施例1～3より劣った。

【0069】

【表1】

表 1

No	光沢	写像性	画質	印字障害	走行不良
実施例1	91	95	○	○	○
実施例2	92	94	○	○	○
実施例3	92	95	○	○	○
比較例1	92	95	○	○～△	△
比較例2	93	95	○	△	△
比較例3	85	81	△	△～×	△～×

## 【0070】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明の感熱記録体は、画質が良好で高い光沢と写像性を有する記録画像が得られることに加えて優れたプリント特性を示すものであり、実用上極めて有用なものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る感熱記録体の2層構造を有する光沢層を形成するために金属円筒形回転体を用いる工程概略説明図。

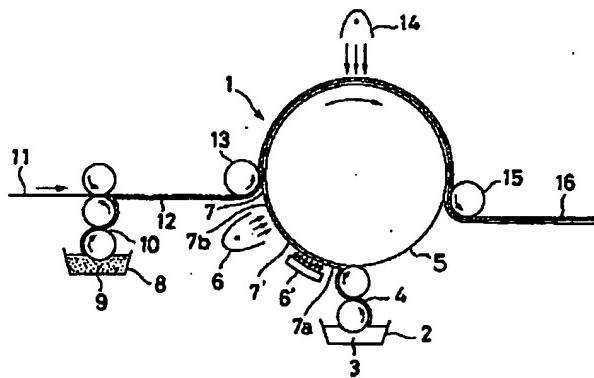
【図2】本発明に係る感熱記録体の2層構造を有する光沢層を形成するためにシート状材料を用いる工程概略説

明図。

## 【符号の説明】

1…硬化設備、2、8…塗料容器、3…第2塗料、4…第2塗工装置、5…金属製円筒形回転体、6…第1電子線照射装置、6'…赤外線又は／及び熱風の乾燥装置、7a…第2塗工層、7'…第2乾燥塗工層、7b…第2硬化塗工層、7…第2塗工層、9…第1塗料、10…第1塗工装置、11…シート状基材、12…第1塗工層、13…ガイドロール、14…第2電子線照射装置、15…剥離ロール、16…感熱記録体、17…シート状材料

【図1】



【図2】

